Über die gleichzeitige Bildung von Propylaldehyd, Aceton und Allylalkohol neben Acroleïn, bei der wasserentziehenden Einwirkung von Chlorcalcium auf Glycerin.

Von **Eduard Linnemann.**

In älteren Quellen findet man die Angabe, dass ähnlich dem sauren, schwefelsauren Kali, auch andere wasserentziehende Substanzen, wie wasserfreie Phosphorsäure, concentrirte Schwefelsäure, Chlorcalcium u. s. w. auf Glycerin einwirkten, d. h., dass unter diesen Umständen Acroleïn entstehe.

Erhitzt man in einer Eprouvette etwas trockenes poröses Chlorcalcium mit Glycerin, so entwickelt sich in der That unter heftigem Aufschäumen der intensive Geruch nach Acroleïn. Als ich jedoch die Zersetzungsproducte des Glycerins durch Chlorcalcium in grösserer Menge darstellte, konnte leicht, ausser Acroleïn, noch Propylaldehyd, Aceton, Allylalkohol und eine beträchtliche Menge hochsiedender Producte nachgewiesen werden.

Man unterwirft je 100 Grm. bei 190° C. eingedicktes Glycerin mit 75 Grm. gröblich gepulvertem, trockenem, porösem Chlorcalcium aus $\frac{1}{2}$ Pfd. Kolben, der Destillation. Zuerst schmilzt das Chlorcalcium im Glycerin, dann findet ein Aufschäumen statt, dann Zusammensinken, und zuletzt unter ziemlich rascher Destillation abermals Aufschäumen. Trotz des starken Schäumens steigt die Masse bei vorsichtiger Destillation nicht über. Die Zersetzungsproducte sind fast ausschliesslich verdichtbar, denn ausser etwas Kohlenoxyd entweicht kein anderes Gas. Das aus je 300 Grm. Glycerin erhaltene wässerige Destillat, sammt aufschwimmendem Öle, wird mit 60 Grm. krystallisirtem schwefelsaurem Natron versetzt und abdestillirt. Sobald sich abscheidendes Wasser mit übergeht, wird die Vorlage gewechselt, und nicht nur das aufschwimmende Öl mit etwas krystallisirtem schwefel-

saurem Natron vorläufig entwässert, sondern durch dieselbe Operation auch aus dem wässerigen Destillate noch ein Theil des Productes als leichtes, aufschwimmendes Öl gewonnen. Die zuletzt bleibenden Lösungen wurden nochmals destillirt.

Ich erhielt so aus 300 Grm. Glycerin in drei Fällen, 10, 11 11·5 Grm. mit schwefelsaurem Natron entwässertes Product.

Die weiteren Versuche wurden mit 106 Grm. so gewonnenen Rohproductes vorgenommen, welches somit aus 3200 Grm. Glycerin erhalten war.

Man unterwirft das Product zunächst einer Destillation aus dem Wasserbade, wobei man alles unter 70° C. Siedende abscheidet. Bei fortgesetzter Destillation über freiem Feuer, hält man die Fractionen 70—110° C.; 110—150°; 150—300° C. ein. Der Rückstand ist gering. Nachdem man die Fractionen bis 70, und 70—110° C. mit etwas Chlorcalcium entwässert hat, destillirt man jede Fraction nochmals für sich, wobei indessen nur geringe Zerlegung stattfindet. Die Fraction bis 70° C. fing bei 46° C. an zu sieden, und die Hauptmenge ging zwischen 50—55° C. über.

Diese heftig nach Acroleïn riechende Fraction 46—70° C. ist ein Gemenge von Acroleïn, Propylaldehyd und Aceton.

In diesem Gemenge wurde das Acroleïn mittelst saurem schwefeligsaurem Natron zerstört, worauf Propylaldehyd und Aceton mittelst Soda freigemacht werden konnten. Indem man das Propylaldehyd mittelst Silberoxyd in propionsaures Silber überführte, blieb das Aceton zuletzt unverändert übrig.

Das Gewicht der Fraction 46—70° C. betrug 37 Grm. Um den Geruch des Acroleïns zum Verschwinden zu bringen, mussten 150 CC. einer Lösung von saurem, schwefeligsaurem Natron zugesetzt werden, welche auf 1 CC. 0·63 Grm. Salz gelöst enthielt. Das Gemenge von Acroleïn, Propylaldehyd und Aceton vermischte und löste sich unter heftigem Erwärmen, weshalb die Operation unter guter Kühlung vorgenommen wurde.

Bekanntlich wird das Acroleïn in einer noch nicht näher erkannten Weise von saurem schwefeligsaurem Natron gebunden, ohne dass aus dieser Verbindung von Alkalien, kohlensauren Alkalien oder Säuren das Acroleïn wieder frei gemacht wird. In der That wurde aus der so bereiteten Lösung des rohen Acroleïns

in saurem schwefligsaurem Natron beim Neutralisiren mit Soda auch nicht die geringste Spur von Acroleïn frei, wohl aber trat der auffallende Geruch des Aldehyds hervor. Die erwähnte Lösung wurde mit 50 CC. Wasser verdünnt, gut gekühlt, mit 40 Grm. entwässerter Soda versetzt und das Ganze aus dem Wasserbade destillirt, wobei unter Kohlensäureentwicklung das Gemenge von Propylaldehyd und Aceton, dessen Gewicht nach dem Entwässern mit Pottasche 8 Grm. betrug, überging.

Nach einmaliger Destillation, wobei die ganze Menge zwischen 46—60° C. überging, wog das Gemenge 6 Grm. Die wässerige Lösung desselben wurde nun mit dem frisch gefällten, gut gewaschenen Oxyde aus 80 Grm. salpetersaurem Silber eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt, worauf der Aldehydgeruch verschwunden war, und das Aceton als das Flüchtigste, leicht durch Pottasche aus dem wässerigen Destillate Abscheidbare abdestillirt werden konnte. Aus dem Rückstande wurden 11 Grm. reines, trockenes propionsaures Silber gewonnen, was 4 Grm. Propylaldehyd entspricht.

Zur Analyse noch einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wurde das propionsaure Silber in kleinen, silberglänzenden, zu Büscheln und Krusten vereinigten und verfilzten Nadeln krystallisirt erhalten, die sich nicht am Lichte, und deren Lösung sich weder beim Stehen, noch beim Eindampfen im Wasserbade schwärzte.

In so ferne 65·1 Grm. bei +17·5° C. gesättigter Lösung 0·61 Grm. Silbersalz im Wasserbade als Rückstand liessen, erforderte somit 1 Theil dieses Salzes bei + 17·5° C. 106 Theile Wasser zur Lösung. Das reine propionsaure Silber erfordert nach meinen früheren Versuchen auf 1 Thl. bei +18° C. 119 Thl. Wasser zur Lösung.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

1. 0·4247 Grm. Salz hinterliessen 0·2535 Grm. Silber.
2. 0·4190 0·2495
3. 0·5445 gaben 0·3965 Gr. CO_2 u. 0·1425 Gr. HO.

	Berechnet für propions. Silber:	Gefunden:
C	19·88%	19·85%
H	2·76%	2·90%
Ag	59·66%	59·66%; 59·54%.

Das in der oben erwähnten Weise erhaltene Aceton betrug nach dem Entwässern mit Pottasche etwa 1 Grm. Es vermischte und löste sich unter heftigem Erwärmen beim Schütteln in einem Volumen concentrirter Lösung von saurem, schwefeligsaurem Natron und beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Breie, nach dem Trocknen loser, leichter, glänzender Schüppchen. Eine Probe der über Schwefelsäure getrockneten, zuvor zwischen Papier abgepressten Krystalle, in Wasser gelöst und mit Pottasche gelinde erwärmt, schied eine leichte aufschwimmende, rein nach Aceton riechende Flüssigkeit ab. Von dem über Schwefelsäure getrockneten Salze gaben: 0·4275 Grm., 0·2100 Grm. schwefelsaures Natron, was 15·91% Natrium entspricht, während das acetonschwefeligsaure Natron 14·19% Natrium enthält.

Es kann somit über die Natur dieser mit dem Propylaldehyd unter 60° C. siedenden, durch Silberoxyd nicht veränderbaren Substanz, trotz der kleinen Mengen, die mir zu Gebote standen, kein Zweifel sein; es ist: Aceton.

Nach der erhaltenen Menge von propionsaurem Silber hätten die oben erwähnten, nach der zweiten Destillation erhaltenen 6 Grm. Gemenge, 4 Grm. Propylaldehyd und 2 Grm. Aceton enthalten.

Da nun bei dieser zweiten Destillation von 8 Grm. Gemenge durch Verdunstung 2 Grm. verloren gingen, so darf die ursprüngliche Menge von Propylaldehyd sammt Aceton, abgesehen von dem, durch die beim Freimachen der Substanzen von dem sauren schwefeligsauren Natron entweichende Kohlensäure bedingten Verluste, mindestens auf 10 Grm. angenommen werden.

Die ursprünglich in Untersuchung gezogenen 37 Grm. enthielten also, wenn man die ganze Differenz aufs Acroleïn rechnet: 26·5 Grm. Acroleïn, 7 Grm. Propylaldehyd und 3·5 Grm. Aceton.

Ich hatte früher unter den Fractionen des Rohproductes aus Glycerin einer Fraction 70—110° C. Erwähnung gethan. Diese enthält Allylalkohol, etwas Aceton und höher siedende Theile.

Zur Entfernung des Acetons schüttelt man diese etwa 7 Grm. betragende Fraction zunächst mit $^1/_2$ Volumen einer concentrirten Lösung von saurem schwefeligsaurem Natron. Nachdem die eingetretene Erwärmung vorüber, hebt man das Ungelöste ab, vermischt es mit zwei Volumina Wasser, entfernt das ungelöste Öl und scheidet den in Lösung befindlichen Allylalkohol mittelst Pottasche ab. Seine Menge betrug etwa 2 Grm. Dank der so sehr charakteristischen Eigenschaften des Allylalkohols konnte indessen, trotz der geringen zu Gebote stehenden Menge die Natur der vorliegenden alkoholischen Substanz als „Allylalkohol“ zweifellos festgestellt werden.

Der Alkohol wurde mit einer angemessenen Menge wässeriger Jodwasserstoffsäure destillirt, das nach Jodallyl riechende Jodür, nach dem Waschen mit Wasser, mit Quecksilber geschüttelt und die sofort erhaltene feste Masse mit siedendem Weingeiste ausgezogen. Beim Erkalten krystallisirte das Quecksilberallyljodid in silberglänzenden kleinen, am Lichte leicht gelb werdenden, nach dem Trocknen bei 130—135° C. schmelzenden Schüppchen. Mit etwas Jod und Jodkaliumlösung erhitzt, entwickelte sich der reinste Jodallylgeruch. Von der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0·1423 Grm., in Salpetersäure gelöst und oxydirt und mit Schwefelammonium gefällt, 0·0890 Grm. HgS, entsprechend 53·91% Hg, während das Quecksilberallyljodid 54·34% Hg enthält.

Die höher siedenden Producte der Einwirkung von Chlorcalcium auf Glycerin habe ich bis jetzt noch nicht untersuchen können, und so sei denn das Resultat der Untersuchung jener unter 100° C. siedenden Antheile hier nochmals zusammengestellt.

Aus 100 Theilen Glycerin werden erhalten:

0·88 Theile Acroleïn,
0·23 „ Propylaldehyd,
0·12 „ Aceton,
0·07 „ Allylalkohol.

Die Bildung der drei unter einander isomeren Substanzen: C_3H_6O aus Glycerin durch einfache Wasserentziehung ist nicht leicht fasslich. Aus dem Propylglycol allerdings könnten diese Substanzen durch einfachen Wasseraustritt entstehen. Allein, das zu diesen Versuchen verwendete Glycerin enthielt kein Propylglycol, wie ich mich eigens, durch Behandeln des Glycerins mit Äther, worin der Propylglycol löslich ist, überzeugt habe. Sollte also vielleicht eine Reduction des Glycerins, vielleicht durch das sauerstoffbedürftige Acroleïn der Bildung jener Körper vorhergehen? Auf diese Fragen lässt sich im Momente noch nicht antworten; die Bildung von Propylaldehyd und Aceton neben Acroleïn aber ist von höchster Bedeutung, und es wirft sich zunächst die Frage auf, ob das Acroleïn Redtenbacher's, nämlich jene bei Einwirkung von saurem schwefelsaurem Kali auf Glycerin entstehende Substanz am Ende auch nur ein Gemenge von Propylaldehyd, Aceton und Acroleïn ist, eine Frage, die ich bald zu beantworten in der Lage sein werde.
